

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-097625

(43)Date of publication of application : 08.04.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/62

H01M 4/66

(21)Application number : 07-254139

(71)Applicant : SEIKO INSTR INC

(22)Date of filing : 29.09.1995

(72)Inventor : IWASAKI FUMIHARU

TAWARA KENSUKE

SAKATA AKIHITO

YAHAGI SEIJI

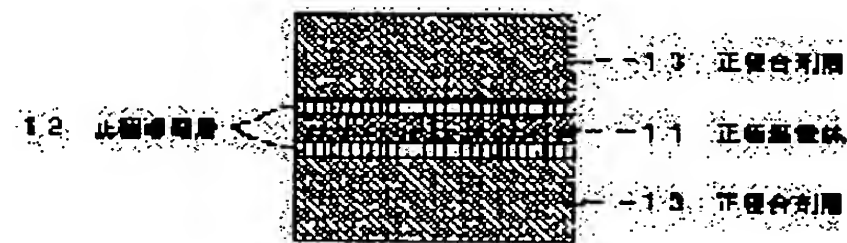
SAKAI TSUGIO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new nonaqueous electrolytic secondary battery with high voltage, high energy density, excellent charge/discharge characteristics, and long cycle life.

SOLUTION: In a nonaqueous electrolytic secondary battery constituted with at least a positive electrode, a negative electrode both capable of absorbing/ releasing a lithium ion, and a lithium ion conductive nonaqueous electrolyte, a conductive layer using carbon as a conductive filler is arranged between the electrode mix of the positive electrode 13 and/or the negative electrode 23 and current collectors 11, 21. The internal resistance of the battery is decreased, drop in the capacity and working voltage in high rate discharge is suppressed, and the secondary battery with long cycle life can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.07.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-97625

(43)公開日 平成9年(1997)4月8日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	A
				Z
	4/02		4/02	B
	4/04		4/04	A
	4/62		4/62	Z
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平7-254139	(71)出願人	000002325 セイコー電子工業株式会社 千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地
(22)出願日	平成7年(1995)9月29日	(72)発明者	岩崎 文晴 千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ イコー電子工業株式会社内
		(72)発明者	田原 謙介 千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ イコー電子工業株式会社内
		(72)発明者	坂田 明史 千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ イコー電子工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 林 敬之助
		最終頁に続く	

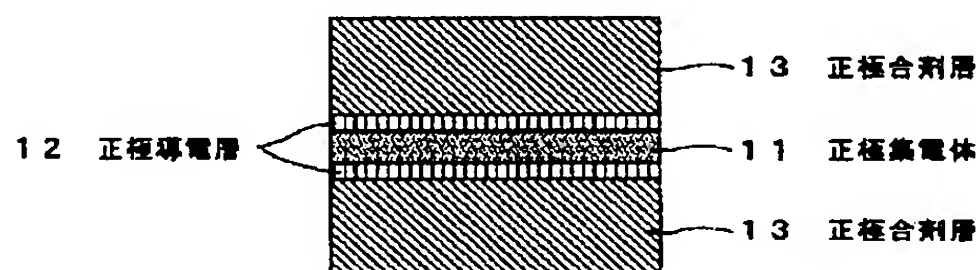
(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 高電圧、高エネルギー密度で充放電特性が優れ、サイクル寿命が長い新規な非水電解質二次電池。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極および負極と、リチウムイオン導電性の非水電解液から少なくとも構成される非水電解液二次電池において、正極および／または負極の電極合剤と集電体との間に炭素を導電性フィラーとする導電層を配設する。

【効果】 電池の内部抵抗を低減でき、大電流放電時の容量および作動電圧の低下を抑制することができ、サイクル寿命の長い二次電池が得られる。



【特許請求の範囲】

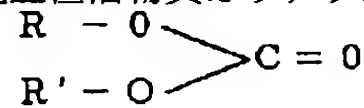
【請求項 1】 リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極および負極と、リチウムイオン導電性の非水電解質から少なくとも構成される非水電解質二次電池において、正極および／または負極の電極合剤と集電体との間に炭素を導電性フィラーとする導電層を配設する事を特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 前記導電層は炭素と結着剤としての樹脂とから少なくとも構成され、前記合剤に溶媒を加えて混練した合剤スラリーに対して、前記樹脂が不溶性あるいは難溶性である事を特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】 前記導電層の結着剤がアクリル酸ポリマー、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂の中から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂であり、炭素が黒鉛および／またはカーボンブラックの粉末、粒子および短繊維の中から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 および 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】 正極導電層の結着剤がアクリル酸ポリマーである事を特徴とする請求項 1, 2 および 3 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】 正極合剤は少なくとも正極活物質と導電剤と結着剤とから構成され、前記正極活物質はリチウム*



(式中 R および R' は、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ で示されるアルキル基)

【請求項 11】 集電体上に導電層を配設する工程と、少なくとも電極活物質と結着剤と溶媒および必要に応じ導電剤とを混合混練し合剤スラリーを調製する工程と、集電体上に配設された導電層上に合剤を配設する工程を少なくとも有する事を特徴とした非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムを吸蔵放出可能な物質を正極活物質および負極活物質とし、リチウムイオン導電性の非水電解質を用いる非水電解質二次電池に関するものであり、特に高エネルギー密度でハイレート充放電特性に優れ、長期サイクル特性が良好な電極の構成に関するものである。

【0002】

【従来の技術】負極活物質としてリチウムを用いる非水電解質電池は、高電圧、高エネルギー密度で、かつ自己放電が小さく長期信頼性に優れる等の利点により、一次電池としてはメモリーバックアップ用、カメラ用等の電源として既に広く用いられている。しかしながら、近年携帯型の電子機器、通信機器等の著しい発展に伴い、電源としての電池に対し大電流出力を要求する機器が多種

*を含有する複合遷移金属酸化物である事を特徴とする請求項 1, 2, 3 および 4 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】 正極の集電体はアルミニウム、アルミニウム合金、チタンあるいはステンレスである事を特徴とする請求項 1, 2, 3, 4 および 5 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】 負極導電層の結着剤がフェノール樹脂およびエポキシ樹脂の中から選ばれる少なくとも 1 種以上である事を特徴とする請求項 1, 2 および 3 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】 負極合剤は少なくとも負極活物質と結着剤とから構成され、前記負極活物質は、炭素質材料および／またはケイ素の酸化物である事を特徴とする請求項 1, 2, 3 および 7 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 9】 負極の集電体は銅あるいは銅合金である事を特徴とする請求項 1, 2, 3, 7 および 8 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 10】 前記非水電解質が、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも 1 種以上と、化 1 で表される R・R' 型アルキルカーボネートを共に含有する事を特徴とする請求項 1～9 に記載の非水電解質二次電池。

【化 1】

多様に出現し、経済性と機器の小型軽量化の観点から、再充放電可能で、かつ高エネルギー密度の二次電池が強く要望されている。前記の負極活物質としてリチウムを用いた電池は、充電時に針状析出物を生成し、やがては電池内部でのショートを引き起こし、発熱・破裂・発火などの事故を引き起こす可能性が大きい。

【0003】そこで負極活物質として、炭素材料に代表されるリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を用いた、高エネルギー密度を有する前記非水電解質電池の二次電池化を進める研究開発が活発に行われ、一部実用化されているが、エネルギー密度、充放電サイクル寿命、信頼性等まだまだ不十分である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に上記の高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池では、大電流放電時での性能が特に重要である。大電流放電時には、微小電流放電時と比較して電池の内部抵抗に起因する電圧低下が大きい。一般的にはこの電圧低下を最小限に留めるために、電極反応に関与する表面積をより大きくして、単位面積当たりの電流密度を低減する方策が採られている。具体的には、平板状の細長い電極を巻回したり、短冊型の電極を積み重ねた構造等があげられる。このよう

な電極は、金属箔のような薄い集電体の両面に合剤層が設けられており、合剤層はロールプレス等で集電体に圧着されている。しかし、携帯電子機器の主電源として用いられるにはまだまだ不十分である。

【0005】上記のような二次電池の抱える問題としては、

- ① 微小電流放電容量に対する大電流放電時の容量低下
- ② 大電流放電時の放電電圧の低下
- ③ 充電放電のサイクル進行時の放電電圧低下・容量低下

などが挙げられる。①②に対しては、合剤層と集電体との間のインピーダンスが大きい事が重要な原因である。合剤層と集電体との間の電子導電性の向上が要求される。また、充放電によりリチウムイオンが吸蔵放出されることにより電極（活物質）が膨張収縮するため、充放電サイクルの進行により合剤層と集電体との密着性が低下しインピーダンスが増大するために③に示したような放電電圧低下が生じる。放電電圧が低下する事で、一定の放電終止電圧に達するまでの容量低下も生じる。さらに容量の低下は、不活性リチウムがサイクル進行と共に増加することで実質的に充放電反応に関与するリチウムが減少することも原因である。

【0006】不活性リチウムとは、充電時等に負極集電体上に析出したリチウムを指し、これは微粉であり電気化学的には不活性である。不活性リチウム量を減少させるためには、例えば特開平 6-163030 に開示されている方法がある。負極活物質としての炭素を分粒し、微小粒径の炭素を集電体上に第一層の炭素微粒子層を塗布しさらにその上に粒径の大きな第二層の炭素粒子層を設ける。実質的に微少活物質粉体で集電体をコートする事で集電体上へのリチウム析出を抑制するものである。しかしこの発明中では第一と第二の炭素粒子層の結着剤およびスラリーにするための溶剤が同一であるため、第二の炭素粒子層を塗布する際にその溶剤により第一の炭素微粒子層の結着剤が再度軟化・溶解し、第一の炭素微粒子層が乱され、集電体表面が露出し第二の炭素粒子層が直接集電体上に配設される事が大きな課題である。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の様な問題点を解決するため、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極および負極と、リチウムイオン導電性の非水電解質から少なくとも構成される非水電解質二次電池において、正極および／または負極の電極合剤と集電体との間に炭素を導電性フィラーとする導電層を設けることを特徴とする。

【0008】導電層に要求される条件としては、

- ① 集電体および合剤層との密着性が良い。
- ② インピーダンスが低い。
- ③ 合剤スラリーに対して不溶性あるいは難溶性である。

【0009】④ 電解質に対して安定である。

⑤ リチウムイオンと、充放電に関わる電気化学的な反応性が低い。

等である。導電層は、主に電子導電性媒体である炭素と結着剤とから構成される。炭素は、天然あるいは人造の結晶性グラファイトや、チャンネルブラック、サーマルブラック、ファーンズブラック等の各種のカーボンブラックおよびガラス状カーボン等の電子導電性炭素を用いることができる。特にリチウムイオンが吸蔵放出しにくいカーボンブラックやグラファイトが、充放電サイクルによる膨張収縮が少ないので好ましい。形状は、微粒子、短繊維などの粉末が好ましく、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。さらに導電性を向上するために平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の炭素粉末を炭素粉末総重量に対して 10% 以下の範囲で添加することがより好ましい。特にグラファイトやアセチレンブラック等のカーボンブラックを組み合わせることで、集電体への良好な電氣的接続が得られ好ましい。

【0010】結着剤は、導電層中の炭素粉末同志あるいは集電体および合剤層との密着性を得るための機能を果たし、一般的に接着剤として用いられているポリマー等を用いることができる。ここで合剤層の配設方法としては、集電体上に、合剤スラリーを塗布する方法が主流である。そのため、予め集電体上に導電層を配設しその上に合剤スラリーを塗布する本発明においては、導電層の結着剤が合剤スラリーの溶媒に溶解したり、膨潤しやすい物質であると、導電層が乱され、その効果が半減する。特に、合剤の結着剤として多く用いられるポリフッ化ビニリデン (PVDF) の溶媒である N-メチル-2-ピロリドンは、溶解性が高く導電層の結着剤の選択が大変重要である。

【0011】結着剤として用いる樹脂は、熱力学的に熱硬化性・熱可塑性・ゴム系、形態としては要溶剤系・無溶剤系・水溶性・エマルジョン系・感圧粘着性・フィルム状等に分類される。これらの中で熱硬化性樹脂として用いられるポリマーは、塗布あるいはコートする際には多くの場合モノマーやオリゴマーの状態では有機溶媒に溶解しており、熱硬化（熱重合）する事により高度なポリマーを形成するため集電体への密着性および耐有機溶媒性が非常に向上する。代表的な熱硬化性ポリマーであるメラミン樹脂・ユリア樹脂・フェノール樹脂やエポキシ樹脂などは、熱硬化後には先に示した NMP に対しても非常に安定であることから、本発明の導電層の結着剤として適する。中でも金属との密着性が良好なフェノール樹脂やエポキシ樹脂などが大変有効である。特に負極集電体として用いられる銅箔への密着力が高いため、負極導電層の結着剤として優れている。

【0012】また紫外線・電子線照射により硬化するポリマーを用いることも可能である。たとえばアクリル樹脂・メタクリル樹脂等があげられる。これらのポリマー

も硬化により高度に成長したポリマーを形成するため、その性状は熱硬化性樹脂と類似する。ベンゾイン等の重合開始剤（増感剤）の添加により硬化反応を促進することが可能で熱硬化性樹脂と比較して短時間で硬化できるということ、また硬化前のモノマーやプレポリマーは液体であり、溶媒を必要としないというメリットがある。

【0013】水溶性接着剤は、溶媒の水を揮発させるだけという容易な操作でポリマーによる密着力を得ることができる。水溶性ポリマーは、有機溶媒を用いなので環境や人体への悪影響が少ない。水溶性ポリマーとしては、PVA系・無水マレイン酸系・ポリアクリル酸系・ポリアクリルアミド系等がある。これらの中でアクリル酸ポリマーは、金属集電体への密着力が高いので好ましい。特にアルミニウムやステンレス等の正極集電体として用いられる金属との密着力が良好であり、正極導電層の結着剤として優れている。

【0014】4V級リチウムイオン電池の場合、正極活物質として LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等に代表される遷移金属とリチウムの複合酸化物が多く用いられる。このうち LiNiO_2 の様に水に対して不安定な活物質を用いる場合には、合剤層の結着剤として水溶性ポリマーやPTFE等の水系エマルジョンを用いることは好ましくないが、負極合剤の結着剤としては用いることが可能である。水溶性ポリマーや水系エマルジョンを合剤の結着剤として用いた場合には、導電層の結着剤として水溶性接着剤は好ましくない。

【0015】このように本発明の導電層の結着剤は、集電体および炭素粉末との密着性および合剤スラリーの溶媒との組み合わせを考慮して選択されなければならない。少なくとも炭素粉末と結着剤とで構成され、必要に応じて溶媒が加えられる導電層スラリーには、安定化剤や界面活性剤を添加する事も有効である。

【0016】導電層を配設する手段としては、導電層スラリーを集電体上に塗布・乾燥して必要に応じて硬化する方法、あるいは炭素粉末を結着剤に混合分散したものをフィルム状に加工した導電フィルムを集電体上に熱融着などの方法で密着させる方法などがあげられる。しかし本発明はこれに限定されるものではない。

【0017】本発明に用いられる正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_3 等の金属カルコゲン化合物や、 MnO_2 、 MnO_3 、 V_2O_5 、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 等の金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリアセン等の導電性高分子、およびグラファイト層間化合物等のリチウムイオンおよび／またはアニオンを吸蔵放出可能な各種の物質を用いることができる。

【0018】特に、金属カルコゲン化合物や金属酸化物等のような金属リチウムに対する電極電位が2V以上、より好ましくは V_2O_5 、 MnO_2 、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 等のような3Vないし4V以上の高電位を有する（貴な）活物質と、後に述べる金属リチウムに対する電極電

位が1V以下の低電位を有する（卑な）活物質を用いた負極とを組み合わせることにより、高エネルギー密度の二次電池が得られるので、より好ましい。

【0019】負極活物質としては、金属リチウム、炭素質材料、 Li_xSi 、金属酸化物、窒化物、ケイ化物、炭化物、 $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ ($0 \leq x, 0 \leq y < 1, 0 < z < 2$ であり、Mはアルカリ金属を除く金属あるいはケイ素を除く類金属)で示されるケイ素酸化物等のリチウムイオンおよび／またはアニオンを吸蔵放出可能な各種の物質を用いることができる。

【0020】特に、 $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ ($0 \leq x, 0 \leq y < 1, 0 < z < 2$ であり、Mはアルカリ金属を除く金属あるいはケイ素を除く類金属)で示されるケイ素酸化物等は、金属リチウムに対する電極電位が1V以下の領域での充放電容量が大きいことから、上記正極活物質を用いた正極と組み合わせることで、高電圧・高エネルギー密度な二次電池が得られるので、より好ましい。

【0021】電解質としては、γ-ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルフォルメイト、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジメチルフォルムアミド等の非水系の有機溶媒の単独または混合溶媒に、支持電解質として LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等のリチウムイオン解離性塩を溶解した有機非水電解質、ポリエチレンオキシドやポリフォスファゼン架橋体等の高分子に前記リチウム塩を固溶させた高分子固体電解質あるいは Li_3N 、 LiI 等の無機固体電解質等のリチウムイオン導電性の非水電解質を用いることができる。

【0022】特に、負極活物質として前述した $\text{Li}_x\text{Si}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ ($0 \leq x, 0 \leq y < 1, 0 < z < 2$ であり、Mはアルカリ金属を除く金属あるいはケイ素を除く類金属)で示されるケイ素酸化物を用いる場合には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の化1で示されるRR'型アルキルカーボネートとECとの混合溶媒を用いることが好ましい。さらにECとRR'型アルキルカーボネートの体積混合比が、約3:1～約1:3の範囲であることがより好ましい。

【0023】

【作用】本発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極および負極と、リチウムイオン導電性の非水電解質から少なくとも構成される非水電解質二次電池において、正極および／または負極の電極合剤と集電体との間に炭素を導電性フィラーとする導電層を設ける事により、大電流放電時の作動電圧および容量低下や充放電の繰り返しによる作動電圧および容量低下を抑制するものである。導電層を設けることで、合剤層と集電体間の電子導電性を向上させることができ、電池の内部抵抗が著しく減少する。その結果、大電流放電時の作動電圧低下

および容量低下を抑制することができる。さらに集電体を導電層でコートする事により、先に述べた集電体上への不活性リチウムの析出を抑止することができ、サイクル進行時の容量減少を最小限に留めることができる効果がある。

【0024】またサイクル進行時には、合剤層が集電体から徐々に剥離し、電池の内部抵抗が増加し作動電圧や容量が低下する。これは充放電により活物質にリチウムイオンが吸蔵放出されるのに伴い、活物質が膨張収縮するため合剤と集電体との密着力が低下することが原因である。そこで本発明のように、集電体と合剤層との間に導電層を設けることにより、導電層が集電体と合剤層の間の接着剂的に機能するため長期サイクル進行時にも合剤層の剥離を抑止することができる。

【0025】以上のように本発明の導電層を設けることにより、高エネルギー密度で信頼性の高い非水電解質二次電池が実現される。以下実施例により本発明を詳細に説明する。

【0026】

【実施例】

(実施例1) 以下に示すように角形電池を作製し充放電特性を測定した。正極活物質として $\text{LiB}_{0.03}\text{Co}_{0.97}\text{O}_2$ で示されるリチウムとコバルトとホウ素の複合酸化物85重量部と、導電剤のグラファイト8重量部を乳鉢で粉碎・混合したものを、結着剤のポリフッ化ビニリデン(PVDF)7重量部をN-メチル-2ピロリドン(NMP)51.3重量部に溶解した溶液に混合分散し、正極合剤スラリーを調整した。集電体として厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔を用い、アクリル酸ポリマーの水溶液に炭素粉末を分散した導電性接着剤を、乾燥後の厚さが $10\mu\text{m}$ 、密度が約 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ になるようにアルミ箔の両面に塗布・乾燥し導電層とした。次に先に調整した正極スラリーを導電層を設けた集電体の両面に、乾燥・圧延後の合剤密度が $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、片面の合剤厚さが $60\mu\text{m}$ になるように塗布・乾燥し、ロールプレスを用いて圧延して正極シートを作製した。こうして作製した正極シートを、 $27.5\text{mm}\times 39\text{mm}$ のサイズに裁断して正極板とした。正極板の断面図を図1に示す。

【0027】同様にして負極を作製した。負極活物質として市販の一酸化ケイ素(SiO)45重量部と、導電剤のグラファイト40重量部を乳鉢で粉碎・混合したものを、結着剤の架橋型アクリル酸樹脂15重量部を水300重量部に溶解した溶液に混合分散し、負極合剤スラリーを調整した。集電体として厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔を用い、フェノール樹脂の酢酸エトキシエチルの溶液に炭素粉末を分散した導電性接着剤を、乾燥後厚さ $10\mu\text{m}$ 、密度約 $0.45\text{g}/\text{cm}^3$ で、銅箔の両面に塗布・乾燥・硬化し導電層とした。先に調整した負極スラリーを導電層を設けた集電体の両面に、乾燥・圧延後の合剤密度が $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 、片面の合剤厚さが $27\mu\text{m}$ になるように塗

布し、乾燥後ロールプレスを用いて圧延を行った。こうして作製した負極シートを、 $27.5\text{mm}\times 39\text{mm}$ のサイズに裁断して負極板とした。

【0028】正極板17枚と負極板18枚を、リチウムイオン透過性の多孔質フィルムであるセパレーターを介在して交互に重ね合わせ(最外側は合剤を片面のみに塗布した負極)、ステンレス製の電池ケースに挿入し、リードをとり、電解液を注入して封口し、角形電池を作製した。

10 【0029】こうして作製した電池を、 20mA の定電流で充電終止電圧を 4.2V 、放電終止電圧を 2.7V の条件で充放電サイクルを3サイクル行った。この2サイクル目の放電特性を図3に示す。次に、充電電圧 4.2V 、最大充電電流 200mA で定電流定電圧で5時間充電し、放電電流 400mA の定電流で放電終止電圧 2.7V の条件で充放電サイクルを行った。この2サイクル目の放電特性も図3に示す。

20 【0030】(実施例2) 実施例1において、正極・負極ともに集電体上に導電層を設けずに、合剤スラリーを直接集電体に塗布したこと以外は同様にして角形電池を作製し、同様の充放電サイクルを行った。その結果得られた、放電特性を図4に示す。

30 【0031】図3および4から明らかなように、本発明の導電層を設けることで容量が著しく増加し、さらにローレート放電時の放電容量に対するハイレート放電時の放電容量の減少を著しく抑制できるという、良好な結果を得ることができた。このことは、集電体と合剤層との間に導電層を設けることにより電極合剤と集電体との間の接触抵抗が低減され、電池の内部抵抗が低減されたことを反映した結果である。さらに、前記の充放電条件で充放電サイクルを300回行ったところ、サイクル特性に関しても、導電層を設けることで電池の劣化を抑制することができることが確認された。

【0032】以上実施例では本発明の一例を示したにすぎず、本発明はこれに限定されるものではない。特に、電池形状は円筒形やコイン形等でもよく、また導電層、合剤層ともにそれぞれシート状に加工したものを張り合わせるなど種々の方法がある。

【0033】

40 【発明の効果】以上のように本発明は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極および負極と、リチウムイオン導電性の非水電解質から少なくとも構成される非水電解質二次電池において、正極および/または負極の電極合剤と集電体との間に炭素をフィラーとする導電層を設ける構造としたので、

①電池の内部抵抗を低減でき、大電流放電時の容量および作動電圧の低下を抑制する。

50 【0034】②集電体上への不活性リチウムの析出による劣化を抑制でき、極めて安定でサイクル寿命が向上する。

等の効果を有する。その結果、高エネルギー密度でサイクル特性が良好な高品質二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において実施した正極板の構造の一例を示した断面図である。

【図2】本発明において実施した負極板の構造の一例を示した断面図である。

【図3】本発明において実施した、実施例1で作製した角形電池の放電特性を比較した説明図である。

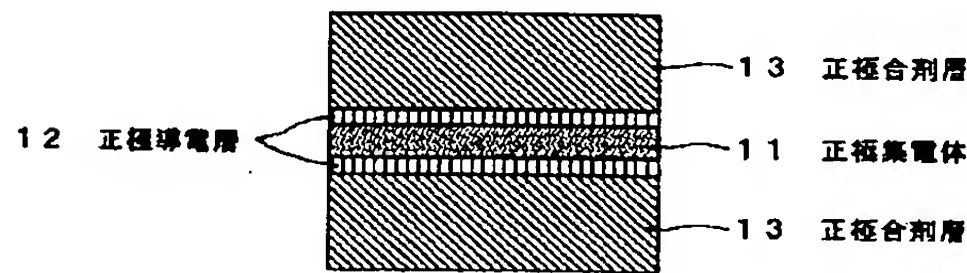
*

*【図4】本発明において実施した、実施例2で作製した角形電池の放電特性を比較した説明図である。

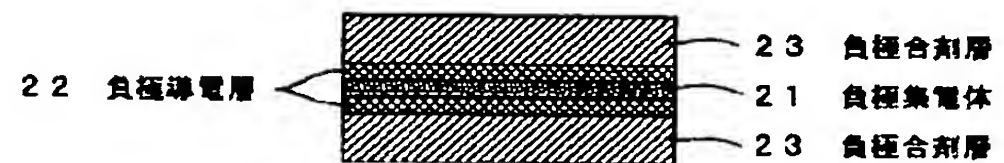
【符号の説明】

- 11 正極集電体
- 12 正極導電層
- 13 正極合剤層
- 21 負極集電体
- 22 負極導電層
- 23 負極合剤層

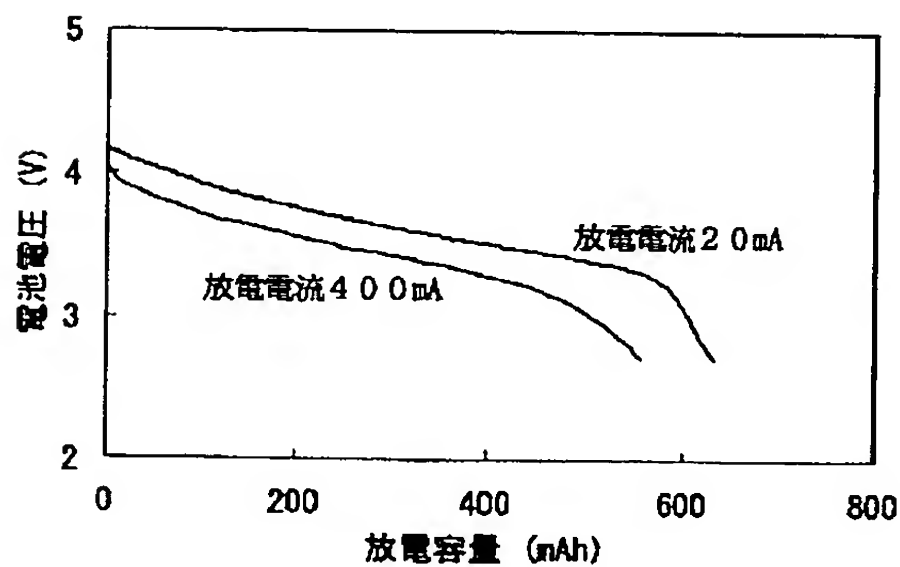
【図1】



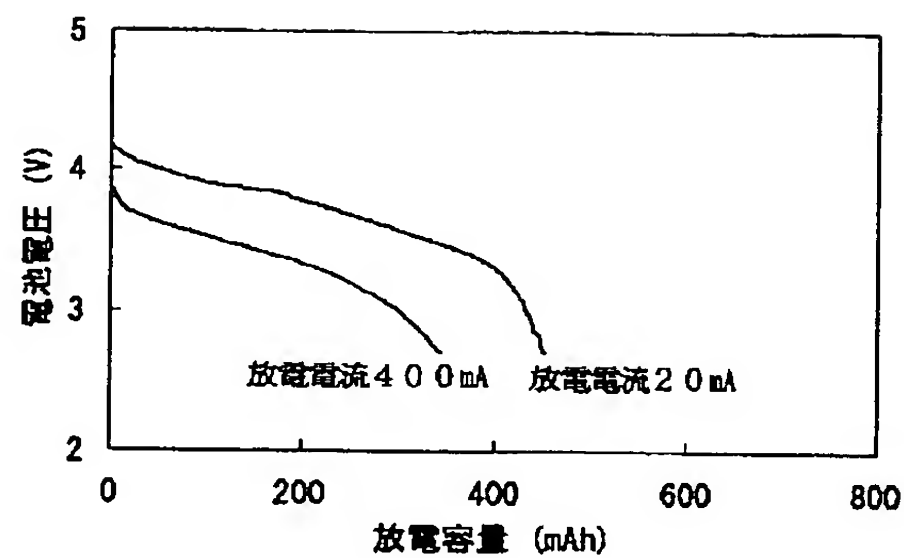
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H01M 4/66

識別記号

庁内整理番号

F I

H01M 4/66

技術表示箇所

A

(72)発明者 矢作 誠治

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ
イコー電子工業株式会社内

(72)発明者 酒井 次夫

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ
イコー電子工業株式会社内